

Rec'd PCT/PTO 11 FEB 2005

10/524261

PCT/JP03/09983

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月12日

出願番号
Application Number: 特願2002-361067
[ST. 10/C]: [JP2002-361067]

出願人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

REC'D 26 SEP 2003

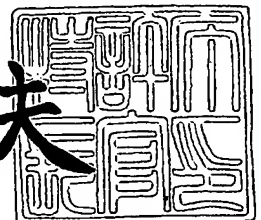
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-10782

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 吉川 雅人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 杉山 秀夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 加硫ゴムに、酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 2】 請求項 1 において、該加硫ゴムは、加硫剤として硫黄及び／又は有機硫黄化合物を用いたものであることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、該加硫ゴムは側鎖に芳香環を有することを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 4】 請求項 3 において、該芳香環はベンゼン環及び／又はピリジン環であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、該加硫ゴムに酸化還元性物質の溶液を含浸し乾燥することにより酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、該酸化還元性物質の担持量が該加硫ゴムに対して 5 ～ 5 0 重量％であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 7】 色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対向して設けられた対電極と、該色素増感型半導体電極と対電極との間に配置された固体状電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該固体状電解質が請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池用電解質であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池に係り、特に色素増感型太陽電池に用いられる固体状電解質と、このような固体状電解質を備える色素増感型太陽電池に関する。

【0002】**【従来の技術】**

増感色素を吸着させた酸化物半導体を電極に用いて太陽電池を構成することは既に知られている。図1は、このような色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。図1に示す如く、ガラス基板等の基板1上に透明電極2が設けられ、この透明電極2上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜3が形成されている。この色素増感型半導体電極の透明電極2と対向して間隔をあけて対電極4が設置されており、そして側部が封止材5により封止され、色素増感型半導体電極と対電極4との間に電解質6が封入されている。色素吸着半導体膜3は、通常、色素を吸着させた酸化チタン薄膜よりなり、この酸化チタン薄膜に吸着されている色素が可視光によって励起され、発生した電子を酸化チタン微粒子に渡すことによって発電が行われる。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

従来、色素増感型太陽電池の電解質は、一般に酸化還元性物質を溶媒に溶解してなる液状電解質であるため、封止部分からの液漏れ等の問題があり、このことが色素増感型太陽電池の耐久性、信頼性に影響を及ぼしていた。

【0004】

この問題を解決するために、従来、液状電解質を各種のポリマーに担持させて擬固体化することも提案されているが、色素増感型太陽電池の発電効率を損なうことのない、より安全性、耐久性に優れかつ安価な固体状電解質が望まれている。

【0005】

本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、加硫ゴムに、酸化還元性物質を担持

させてなることを特徴とする。

【0007】

加硫ゴムに、酸化還元性物質を担持させることにより、電解質を擬固体化することができる。この電解質は、色素増感型太陽電池の発電効率に影響を及ぼすことなく、安全性、耐久性に優れ、かつ安価に提供される。

【0008】

本発明において、加硫ゴムは、加硫剤として硫黄及び／又は有機硫黄化合物を用いたものであることが好ましい。特に、側鎖に、ベンゼン環、ピリジン環等の芳香環を有するものが好ましい。

【0009】

このような加硫ゴムに酸化還元性物質を担持させるには、この加硫ゴムに酸化還元性物質の溶液を含浸し乾燥することにより酸化還元性物質を担持させることが好ましく、酸化還元性物質の担持量は加硫ゴムに対して5～50重量%であることが好ましい。

【0010】

本発明の色素増感型太陽電池は、色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対向して設けられた対電極と、該色素増感型半導体電極と対電極との間に配置された固体状電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該固体状電解質が、このような本発明の電解質であるものであり、発電効率、耐久性、安全性に優れ、安価に提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池の実施の形態を詳細に説明する。

【0012】

まず、本発明において、酸化還元性物質を担持する加硫ゴムについて説明する。

【0013】

この加硫ゴムのゴム成分としては、天然ゴム（NR）、及び構造式中に炭素一

炭素二重結合を有する合成ゴムを単独で或いは2種以上ブレンドして使用することができる。上記合成ゴムとしては、イソプレン、ブタジエン、クロロプレン等の共役ジエン化合物の単独重合体であるポリイソプレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、ポリクロロプレンゴム等、前記共役ジエン化合物とスチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類等のビニル化合物との共重合体であるスチレンーブタジエン共重合ゴム（SBR）、ビニルピリジンーブタジエンースチレン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリル酸ーブタジエン共重合ゴム、メタアクリル酸ーブタジエン共重合ゴム、メチルアクリレートーブタジエン共重合ゴム、メチルメタアクリレートーブタジエン共重合ゴム等、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類とジエン化合物との共重合体（例えばイソブチレンーイソプレン共重合ゴム（IIR））、オレフィン類と非共役ジエンとの共重合体（EPDM）（例えばエチレンープロピレンーシクロペンタジエン三元共重合体、エチレンープロピレンー5-エチリデンー2-ノルボルネン三元共重合体、エチレンープロピレンー1,4-ヘキサジエン三元共重合体）、シクロオレフィンを開環重合させて得られるポリアルケナマー（例えばポリペンテナマー）、オキシラン環の開環重合によって得られるゴム（例えば硫黄加硫が可能なポリエピクロロヒドリಂಗム）、ポリプロピレンオキシドゴム等が含まれる。また、前記各種ゴムのハロゲン化物、例えば塩素化イソブチレンーイソプレン共重合ゴム（CI-IIR）、臭素化イソブチレンーイソプレン共重合ゴム（Br-IIR）等も含まれる。更に、ノルボルネンの開環重合体も用い得る。また更に、ブレンドゴムとしては上述のゴムにエピクロロヒドリಂಗム、ポリプロピレンオキシドゴム、クロロスルホン化ポリエチレン等の飽和弾性体をブレンドして用いることもできる。

【0014】

加硫ゴムはこのようなゴム成分を加硫剤により加硫、架橋して製造される。この加硫剤としては、硫黄、有機硫黄化合物、有機過酸化物、その他の架橋剤を用いることができ、その使用割合は、上記ゴム成分100部（重量部、以下同様）当たり、好ましくは0.01～10部、より好ましくは0.1～6部である。

【0015】

この加硫に当っては、アルデヒドアンモニア類、アルデヒドアミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、ジチオカルバミン酸塩類、キサントゲン酸塩類、チウラム類等の加硫促進剤を上記ゴム成分100部に対して好ましくは0.01～10部、より好ましくは0.1～5部用いても良い。更に、亜鉛華、ステアリン酸等の加硫促進助剤を上記ゴム成分100部に対して好ましくは0.1～10部、より好ましくは0.5～5部用いても良い。

【0016】

本発明に係る加硫ゴムには、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系プロセスオイル、エチレン- α -オレフィンのコオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン等の鉱物油、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油等の植物油などのオイルを配合することが好ましく、これによりゴム加工性を向上させることができる。これらのオイルの配合量はゴム成分100部に対して3～50部、特に4～10部とすることが好ましい。

【0017】

また、本発明に係る加硫ゴムには、更に常法に従い、目的、用途などに応じてカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、クレイ、マイカ等の充填剤を配合することができ、これらの充填剤の配合量はゴム成分100部に対して好ましくは0.5～20部、より好ましくは1～10部である。

【0018】

本発明の加硫ゴムは、上記成分を混合してなるゴム組成物を加熱加圧して加硫成形することにより製造することができる。

【0019】

なお、硫黄加硫の他、ジチオモルフォリン、チウラム加硫等の有機硫黄化合物による有機硫黄加硫法、有機過酸化物による熱架橋、紫外線架橋、放射線架橋などを採用することもできるが、特に酸化還元性物質であるヨウ素と反応しにくい硫黄加硫による方法が最も好ましい。この場合、硫黄や有機硫黄化合物中の硫黄の配合量はゴム成分100部に対して0.5～7部、特に1～6部とすることが好ましい。

【0020】

また、本発明で用いる加硫ゴムは、導電性を高める効果を発現するために、側鎖に芳香環、特にベンゼン環やピリジン環を有するものが好ましく、従って、このような芳香環が導入されるように、スチレン、ビニルピリジン等を共重合成分として含むゴム成分を用いることが好ましい。

【0021】

加硫ゴム中のベンゼン環やピリジン環等の芳香環の含有量は、全ゴム成分に対して5～50重量%であることが好ましい。この割合が5重量%未満では導電性向上効果が十分でなく、50重量%を超えると硬く、脆く、韌性のない膜となる。

【0022】

本発明においては、このような加硫ゴムに、酸化還元性物質を担持させる。加硫ゴムへの酸化還元性物質の担持は、例えば、酸化還元性物質の溶液中にこの加硫ゴムを浸漬するなどして酸化還元性物質溶液を含浸させた後、乾燥する。

【0023】

酸化還元性物質としては、一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されないが、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CaI_2 などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CaBr_2 などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせが好ましい。

【0024】

溶液中の、これらの酸化還元性物質の濃度としては、0.01～1モル/Lの範囲が挙げられるが、特に0.05～0.5モル/Lが好ましい。

【0025】

また、溶媒としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、その他、水や非プロトン極性物質などが挙げられるが、これらの中でも、カーボネート化合物やニトリル化合物が好ましい。

【0026】

このような酸化還元性物質溶液に加硫ゴムを浸漬する場合、浸漬時間は5時間程度必要であるが、浸漬温度を高く設定すれば、酸化還元性物質溶液が活性化されて浸透速度が速くなり、電解質の作製時間が短縮できるので好ましい。この浸漬温度は、ラジカル反応が起こらない程度に抑える必要があり、具体的には35～65℃程度である。

【0027】

含浸後の乾燥は室温で0.5～1時間程度行うことが好ましい。

【0028】

このようにして得られる本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、加硫ゴムに対する酸化還元性物質の担持量が少な過ぎると、電解質として機能に劣るものとなることから、加硫ゴムに対する酸化還元性物質担持量で5重量%以上であることが好ましい。この担持量が過度に多いと、担持させた酸化還元物質が、加硫ゴム中からブリードしたり、加硫ゴムの強度が弱くなったり、劣化するなどの影響で、電池組み立て時の取り扱いに支障が出るなどの懸念があるため、加硫ゴムに対する酸化還元性物質の担持量は、通常10～30重量%であることが好ましい。

【0029】

本発明の色素増感型太陽電池は、電解質としてこのような本発明の色素増感型太陽電池用電解質を用いたものであるが、電解質以外の他の構成は、図1に示すような従来の色素増感型太陽電池と同様の構成とされる。

【0030】

色素増感型太陽電池の基板1としては、通常ガラス板であり、通常珪酸塩ガラスであるが、可視光線の透過性を確保できる限り、種々のプラスチック基板等を使用することができる。基板の厚さは、0.1～10mmが一般的であり、0.3～5mmが好ましい。ガラス板は、化学的に或いは熱的に強化させたものが好ましい。

【0031】

透明電極2としては、 In_2O_3 や SnO_2 の導電性金属酸化物薄膜を形成したものや金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。導電性金属酸化物の好

ましい例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 を挙げることができる。

【0032】

分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜3の金属酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化インジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体の1種又は2種以上を用いることができる。特に、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしてはアナターズ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の酸化チタン或いは水酸化チタン、含水酸化チタンが含まれるが、特に本発明ではアナターズ型酸化チタンが好ましい。また金属酸化物半導体膜は微細な結晶構造を有することが好ましい。また多孔質膜であることも好ましい。金属酸化物半導体の膜厚は、10nm以上であることが一般的であり、100～1000nmが好ましい。

【0033】

酸化物半導体膜に吸着させる有機色素(分光増感色素)は、可視光領域及び/又は赤外光領域に吸収を持つものであり、種々の金属錯体や有機色素の1種又は2種以上を用いることができる。分光増感色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアシル基の官能基を有するものが半導体への吸着が速いため、好ましい。また、分光増感の効果や耐久性に優れているため、金属錯体が好ましい。金属錯体としては、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、特開平1-220380号公報、特表平5-504023号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体を用いることができる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン色素を用いることができる。シアニン系色素としては、具体的には、NK1194、NK3422(いずれも日本感光色素研究所(株)製)が挙げられる。メロシアニン系色素としては、具体的には、NK2426、NK2501(いずれも日本感光色素研究所(株)製)が挙げら

れる。キサンテン系色素としては、具体的には、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ジプロムフルオレセインが挙げられる。トリフェニルメタン色素としては、具体的には、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットが挙げられる。

【0034】

有機色素（分光増感色素）を半導体膜に吸着させるこのためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、常温又は加熱下に酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すれば良い。前記の溶液の溶媒としては、使用する分光増感色素を溶解するものであれば良く、具体的には、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドを用いることができる。

【0035】

色素増感型半導体電極は、基板1上に、透明電極（透明性導電膜）2をコートし、その上に光電変換材料用半導体膜を形成し、上述のように色素を吸着して形成される。この色素増感型半導体電極に対電極4として別の透明性導電膜をコートしたガラス板などの基板を封止材5により接合させ、これらの電極間に本発明の電解質6を封入して本発明の太陽電池とすることができる。

【0036】

この電解質の厚さは、色素増感型太陽電池の仕様によって異なるが、通常の場合、0.01～0.3mm程度である。

【0037】

また、対電極4としては、導電性を有するものであれば良く、任意の導電性材料が用いられるが、電解質の I_3^- イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン、コバルト、ニッケル、クロム等が挙げられる。

【0038】

本発明の色素増感型太陽電池は、前記色素増感型半導体電極、電解質及び対電極をケース内に収納して封止するが、それら全体を樹脂封止しても良い。この場

合、その色素増感型半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池では、その色素増感型半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光を当てると、色素増感型半導体電極とその対電極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

【0039】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【0040】

実施例 1

[電解質の製造]

下記配合のゴム組成物を 150℃、10MPa で加熱加圧することにより加硫ゴムを得た。

【0041】

<ゴム組成物配合(部)>

ゴム成分(ビニルピリジンゴム): 100

(スチレン 20wt%、ビニルピリジン 20wt%、ブタジエン 60wt%)

硫黄	: 2
オイル	: 5
加硫促進剤(ノクセラーM)	: 2
亜鉛華	: 3
カーボンブラック(SAF)	: 20

【0042】

得られた加硫ゴムを 5mm×5mm×0.1mm に裁断し、下記の酸化還元性物質溶液に室温で 6 時間浸漬することにより、酸化還元性物質溶液を含浸させることにより、本発明の色素増感型太陽電池用電解質を得た。使用前に大気中で乾燥することで低沸点溶媒(アセトニトリル等)を飛ばし、ゴム表面に粘着性が残っている状態で下記の電極間に入れた。

【0043】

[酸化還元性物質溶液]

溶媒：アセトニトリル：1 L

酸化還元性物質

ヨウ化リチウム：0.2 モル

1, 2 ジメチルー 3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド：0.2 モル

ヨウ素：0.1 モル

t-ブチルピリジン：0.4 モル

【0044】

なお、加硫ゴムに対する酸化還元性物質の担持量は15重量%であった。

【0045】

[色素増感型太陽電池の製造]

2.5×3 cmのガラス基板（厚さ：2 mm）上に、厚さ3000 ÅのITO膜を形成し、この上に厚さ10 μm、面積5 mm²の酸化チタン膜を形成した。

【0046】

分光増感色素として、シスージ（チオシアナト）-ビス（2, 2'-ビピリジル-4-ジカルボキシレート-4'-テトラブチルアンモニウムカルボキシレート）ルテニウム（II）をエタノール液に3×10⁻⁴ モル/Lで溶解した液に上記酸化チタン膜を形成した基板を入れ、室温で18時間浸漬して、色素増感型半導体電極を得た。分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜の比表面積1 cm²あたり10 μgであった。

【0047】

この色素増感型半導体電極に、対電極として、フッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用い、2つの電極の間に上記の電解質を入れ、この側面を樹脂で封止した後、リード線を取付けて、本発明の色素増感型太陽電池を作製した。

【0048】

得られた色素増感型太陽電池に、ソーラーシュミレーターで100 W/m²の強度の光を照射したところ、V_{oc}（開回路状態の電圧）は0.72 Vであり、

J_{oc} （回路を短絡したとき流れる電流の密度）は 9.5 mA/cm^2 であり、 FF （曲線因子）は 0.52 であり、 η （変換効率）は 4.5% であった。この結果から、色素増感型太陽電池として有用であることが確認された。

【0049】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

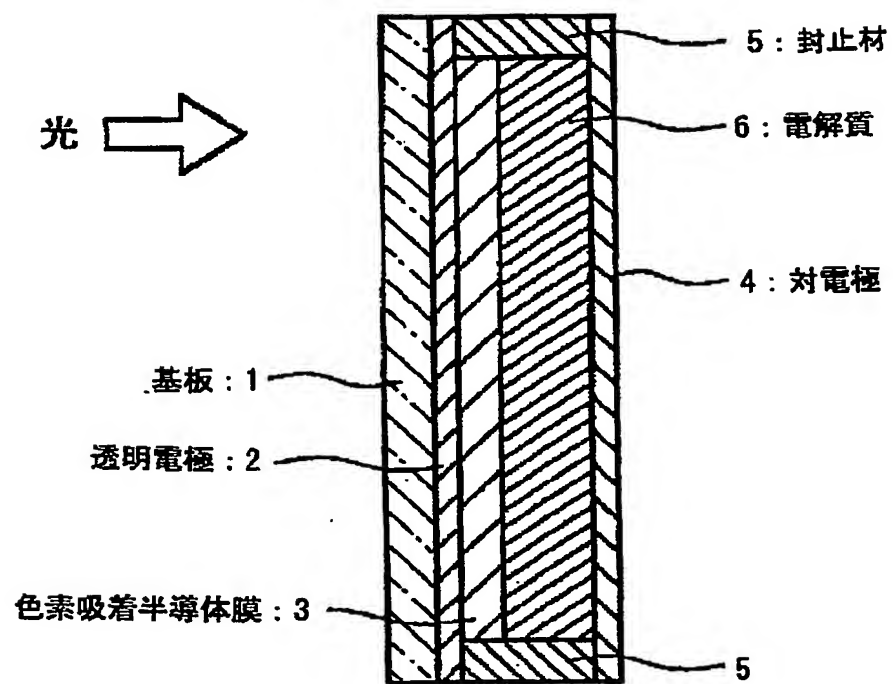
色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 透明電極
- 3 色素吸着半導体膜
- 4 対電極
- 5 封止材
- 6 電解質

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 加硫ゴムに、酸化還元性物質を担持させてなる色素増感型太陽電池用電解質。加硫ゴムとしてはベンゼン環、ピリジン環等の芳香環を側鎖に有する硫黄加硫ゴムが好ましい。色素増感型半導体電極 2、3 と、この電極に対向して設けられた対電極 4 との間に、この電解質 6 を有する色素増感型太陽電池。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-361067
受付番号	50201884838
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年12月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月12日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-361067

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名

株式会社ブリヂストン